PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE

INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶:

C08G 63/20, 63/60, 63/91

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/25446

A1

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

22. August 1996 (22.08.96)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP96/00457 (81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CN, CZ, FI, HU, JP,

(22) Internationales Anmeldedatum: 3. Februar 1996 (03.02.96)

(30) Prioritätsdaten:

16. Februar 1995 (16.02.95)

NL, PT, SE).

195 05 186.8

DE

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

KR, MX, NO, NZ, PL, SG, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches Patent

(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WARZELHAN, Volker [DE/DE]; Südtiroler Ring 32, D-67273 Weisenheim (DE). PIPPER, Gunter [DE/DE]; Schlangenthaler Weg 10, D-67098 Bad Dürkheim (DE). SEELIGER, Ursula [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Strasse 20, D-67059 Ludwigshafen (DE). BAUER, Peter [DE/DE]; Erich-Kästner-Strasse 13, D-67071 Ludwigshafen (DE). PAGGA, Udo [DE/DE]; Rüdigerstrasse 49, D-67069 Ludwigshafen (DE). YAMAMOTO, Motonori [JP/DE]; Lassallestrasse 6, D-68199 Mannheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(54) Title: BIODEGRADABLE POLYMERS, PROCESS FOR PRODUCING THEM AND THEIR USE IN PREPARING BIODEGRAD-ABLE MOULDINGS

(54) Bezeichnung: BIOLOGISCH ABBAUBARE POLYMERE, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG SOWIE DEREN VER-WENDUNG ZUR HERSTELLUNG BIOABBAUBARER FORMKÖRPER

(57) Abstract

Biodegradable polyesters P1 obtainable through the reaction of a mixture consisting essentially of: (a1) a mixture consisting essentially of 35 to 95 mol.% adipic acid, ester-forming derivatives thereof or mixtures thereof, 5 to 65 mol.% terephthalic acid, ester-forming derivatives thereof or mixtures thereof, and 0 to 5 mol.% of a compound containing sulphonate groups, in which the sum of the individual mol percentages is 100; and (a2) a dihydroxy compound selected from the group consisting of C2-C6alkane diols and C5-C10cycloalkane diols, the molar ratio of (a1) to (a2) being in the range from 0.4:1 to 1.5:1, provided that the polyesters P1 have a molecular weight (M_n) in the range from 5000 to 50 000 g/mol, a viscosity index in the range from 30 to 350 g/ml (measured in o-dichlorobenzol/phenol (weight ratio 50/50), at a concentration of 0.5 wt.% polyesters P1 at a temperature of 25 °C) and a melting point in the range from 50 to 170 °C, and with the further provisos that from 0.01 to 5 mol.% related to the molar quantity of the component (a1) used of a compound D with at least three groups capable of ester formation are added to product the polyesters P1 and that the polyesters P1 contain both hydroxyl and carboxyl terminal groups, the molar ratio of carboxyl to hydroxyl terminal groups being greater than one. The invention also relates to further biodegradable polymers and thermoplastic casting compounds, process for their production, their use in the manufacture of biodegradable casting compounds and adhesives, biodegradable mouldings, foams and blends with starch obtainable from the polymers or casting compounds of the invention.

(57) Zusammenfassung

Biologisch abbaubare Polyester P1, erhältlich durch Reaktion einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus 35 bis 95 m 1-% Adipinsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon, 5 bis 65 mol-% Terephthalsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon, 5 bis 65 mol-% Terephthalsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon, und 0 bis 5 mol-% einer sulfonatgruppenhaltigen Verbindung, wobei die Summe der einzelnen Molprozentangaben 100 mol-% beträgt, und (a2) einer Dihydroxyverbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C2-C6-Alkandiolen und C5-C10-Cycloalkandiolen, wobei man das Molverhältnis von (a1) zu (a2) im Bereich von 0,4:1 bis 1,5:1 wählt, mit der Maßgabe, daß die Polyester P1 ein Molekulargewicht (Mn) im Bereich von 5000 bis 50000 g/mol, eine Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 350 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polyester P1 bei einer Temperatur von 25 °C) und einen Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 170 °C aufweisen, und mit der weiteren Maßgabe, daß man von 0,01 bis 5 mol-%, bezogen auf die Molmenge der eingesetzten Komponente (a1), eine Verbindung D mit mindestens drei zur Esterbildung befähigten Gruppen zur Herstellung der Polyester P1 einsetzt, sowie der weiteren Maßgabe, daß die Polyester P1 sowohl Hydroxyl- als auch Carboxylendgruppen besitzen, wobei man das Molverhältnis von Carboxylendgruppen zu Hydroxylendgruppen größer als eins wählt, sowie weitere biologisch abbaubare Polymere und thermoplastische Formmassen, Verfahren zu deren Herstellung deren Verwendung zur Herstellung biologisch abbaubare Formkörper sowie Klebstoffe, biologisch abbaubare Formkörper, Schäume und Blends mit Stärke, erhältlich aus den erfindungsgemäßen Polymeren bzw. Formmassen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	. GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neusceland
BF	Burkina Faso	Œ	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	kalien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Ruminien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadachikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dinemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	us	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

WO 96/25446 PCT/EP96/00457

Biologisch abbaubare Polymere, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung zur Herst llung bioabbaubarer Formkörper

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft biologisch abbaubare Polyester Pl, erhältlich durch Reaktion einer Mischung, bestehend im 10 wesentlichen aus

- (a1) einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus
- 35 bis 95 mol-% Adipinsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon,
 - 5 bis 65 mol-% Terephthalsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon, und
- 20 0 bis 5 mol-% einer sulfonatgruppenhaltigen Verbindung, wobei die Summe der einzelnen Molprozentangaben 100 mol-% beträgt, und
- 25 (a2) einer Dihydroxyverbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C_2 - C_6 -Alkandiolen und C_5 - C_{10} -Cycloalkandiolen,

wobei man das Molverhältnis von (a1) zu (a2) im Bereich von 0,4:1 bis 1,5:1 wählt, mit der Maßgabe, daß die Polyester P1 ein Mole
30 kulargewicht (Mn) im Bereich von 5000 bis 50000 g/mol, eine Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 350 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polyester P1 bei einer Temperatur von 25°C) und einen Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 170°C aufweisen, und 35 mit der weiteren Maßgabe, daß man von 0,01 bis 5 mol-%, bezogen auf die Molmenge der eingesetzten Komponente (a1), eine Verbindung D mit mindestens drei zur Esterbildung befähigten Gruppen zur Herstellung der Polyester P1 einsetzt, sowie der weiteren Maßgabe, daß die Polyester P1 sowohl Hydroxyl- als auch Carboxyl- endgruppen besitzen, wobei man das Molverhältnis von Carboxylend-gruppen zu Hydroxylendgruppen größer als eins wählt.

Des weiteren betrifft die Erfindung Polymere und biologisch abbaubare thermoplastische Formmassen gemäß Unteransprüche, Ver-

45 fahren zu deren Herstellung, deren Verwendung zur Herstellung biologisch abbaubarer Formkörper sowie Klebstoffe, biologisch

WO 96/25446 PCT/EP96/00457

abbaubare Formkörp r, Schäume und Blends mit Stärke, rhältlich aus den rfindungsgemäßen Polymeren bzw. Formmassen.

Polymer, di biologisch abbaubar sind, d.h. die unter Umweltein5 flüssen in iner angemessenen und nachweisbaren Zeitspanne zerfallen, sind seit einiger Zeit bekannt. Der Abbau erfolgt dabei
in der Regel hydrolytisch und/oder oxidativ, zum überwiegenden
Teil jedoch durch die Einwirkung von Mikroorganismen wie Bakterien, Hefen, Pilzen und Algen. Y.Tokiwa und T. Suzuki (Nature,
10 Bd. 270, S. 76-78, 1977) beschreiben den enzymatischen Abbau von
aliphatischen Polyestern, beispielsweise auch Polyester auf der
Basis von Bernsteinsäure und aliphatischer Diole.

In der EP-A 565,235 werden aliphatische Copolyester, enthaltend

[-NH-C(O)O-]-Gruppen ("Urethan-Einheiten"), beschrieben. Die
Copolyester der EP-A 565,235 werden durch Umsetzung eines Präpolyesters - erhalten durch Umsetzung von im wesentlichen
Bernsteinsäure und eines aliphatischen Diols - mit einem Diisocyanat, bevorzugt Hexamethylendiisocyanat, erhalten. Die Umsezung

mit dem Diisocyanat ist gemäß der EP-A 565,235 erforderlich, da
durch die Polykondensation alleine nur Polymere mit solchen Molekulargewichten erhalten werden, die keine befriedigenden mechanischen Eigenschaften aufweisen. Von entscheidendem Nachteil ist
die Verwendung von Bernsteinsäure oder deren Esterderivate zur

Herstellung der Copolyester, weil Bernsteinsäure bzw. deren
Derivate teuer und in nicht genügender Menge auf dem Markt verfügbar sind. Außerdem werden bei Verwendung von Bernsteinsäure
als einziger Säurekomponente die daraus hergestellten Polyester

30

nur extrem langsam abgebaut.

mit Wasser von 60°C durchgeführt wurde.

Aus der WO 92/13019 sind Copolyester auf Basis überwiegend aromatischer Dicarbonsäuren und aliphatischer Diole bekannt, wobei mindestens 85 mol-% des Polyesterdiolrestes aus einem Terephthalsäurerest bestehen. Durch Modifikationen wie den Einbau von bis zu 2,5 Mol-% Metallsalze der 5-Sulfoisophthalsäure oder kurzkettigen Etherdiol-Segmenten wie Diethylenglycol wird die Hydrophilie des Copolyesters gesteigert und die Kristallinität vermindert. Hierdurch soll gemäß der WO 92/13019 ein biologischer Abbau der Copolyester ermöglicht werden. Nachteilig an diesen Copolyestern ist jedoch, daß ein biologischer Abbau durch Mikroorganismen nicht nachgewiesen wurde, sondern lediglich das Verhalten gegenüber Hydrolyse in kochendem Wasser oder in manchen Fällen auch

45 Nach Angaben von Y.Tokiwa und T.Suzuki (Nature, Bd. 270, 1977 oder J. of Appl. Polymer Science, Bd. 26, S. 441-448, 1981) ist davon auszugehen, daß Polyester, die weitgehend aus aromatischen

Dicarbonsäure-Einheiten und aliphatischen Diolen aufgebaut sind, wie PET (Polyethylenterephthalat) und PBT (Polybutylenterephthalat), enzymatisch nicht abbaubar sind. Dies gilt auch für Copolyester, die Blöcke, aufgebaut aus aromatischen Dicarbonsäureeinheiten und aliphatischen Diolen, enthalten.

Witt et al. (Handout zu einem Poster auf dem International Workshop des Royal Institute of Technology, Stockholm, Schweden, vom 21. bis 23.04.94) beschreiben biologisch abbaubare Copolyester 10 auf der Basis von 1,3-Propandiol, Terephthalsäureester und Adipin- oder Sebazinsäure. Nachteilig an diesen Copolyestern ist, daß daraus hergestellte Formkörper, insbesondere Folien, unzureichende mechanische Eigenschaften aufweisen.

- 15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, biologisch, d.h. durch Mikroorganismen, abbaubare Polymere bereitzustellen, die diese Nachteile nicht aufweisen. Insbesondere sollten die erfindungsgemäßen Polymere aus bekannten und preiswerten Monomerbausteinen herstellbar und wasserunlöslich sein. Des weiteren
- 20 sollte es möglich sein, durch spezifische Modifikationen wie Kettenverlängerung, Einbau von hydrophilen Gruppen und verzweigend wirkenden Gruppen, maßgeschneiderte Produkte für die gewünschten erfindungsgemäßen Anwendungen zu erhalten. Dabei sollte der biologische Abbau durch Mikroorganismen nicht auf Kosten der
- 25 mechanischen Eigenschaften erreicht werden, um die Zahl der Anwendungsgebiete nicht einzuschränken.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Polymere und thermoplastischen Formmassen gefunden.

30

Des weiteren wurden Verfahren zu deren Herstellung, deren Verwendung zur Herstellung biologisch abbaubarer Formkörper und Klebstoffe sowie biologisch abbaubare Formkörper, Schäume, Blends mit Stärke und Klebstoffe, erhältlich aus den erfindungsgemäßen Polymeren und Formmassen, gefunden.

Die erfindungsgemäßen Polyester P1 sind charakterisiert durch ein Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 5000 bis 50000, vorzugsweise von 6000 bis 45000, besonders bevorzugt von 8000 bis 35000 g/mol,

- 40 eine Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 350, vorzugsweise von 50 bis 300 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Ver-hältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polyester Pl bei einer Temperatur von 25°C) und einen Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 170, vorzugsweise von 60 bis 160°C, sowie der
- 45 weiteren Maßgabe, daß die Polyester Pl sowohl Hydroxyl- als auch Carboxylendgruppen besitzen, wobei man das Molverhältnis von

WO 96/25446 PCT/EP96/00457

Carboxylendgruppen zu Hydroxylendgruppen größer als ins, bevorzugt größer als zwei wählt.

Die Polyester P1 erhält man erfindungsg mäß, indem man eine 5 Mischung, b st hend im wesentlichen aus

(al) einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus

35 bis 95, vorzugsweise von 45 bis 80 mol-% Adipinsäure oder esterbildende Derivate davon, insbesondere die Di-C1-C6-alkylester wie Dimethyl-, Diethyl-, Dipropyl-, Dibutyl-, Dipentyl- und Dihexyladipat, oder deren Mischungen, bevorzugt Adipinsäure und Dimethyladipat, oder Mischungen davon,

15

20

25

5 bis 65, vorzugsweise 20 bis 55 mol-%, Terephthalsäure oder esterbildende Derivate davon, insbesondere die Di-C1-C6-alkylester wie Dimethyl-, Diethyl-, Dipropyl-, Dibutyl-, Dipentyl- oder Dihexylterephthalat, oder deren Mischungen, bevorzugt Terephthalsäure und Dimethylterephthalat, oder Mischungen davon, und

0 bis 5, vorzugsweise von 0 bis 3, besonders bevorzugt von 0,1 bis 2 mol-% einer sulfonatgruppenhaltigen Verbindung,

wobei die Summe der einzelnen Molprozentangaben 100 mol-% beträgt, und

30 (a2) einer Dihydroxyverbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C_2 - C_6 -Alkandiolen und C_5 - C_{10} -Cycloalkandiolen,

wobei man das Molverhältnis von (al) zu (a2) im Bereich von 0,4:1 bis 1,5:1, vorzugsweise von 0,6:1 bis 1,1:1 wählt, zur Reaktion 35 bringt.

Als sulfonatgruppenhaltige Verbindung setzt man üblicherweise ein Alkali- oder Erdalkalimetallsalz einer sulfonatgruppenhaltigen Dicarbonsäure oder deren esterbildende Derivate ein, bevorzugt 40 Alkalimetallsalze der 5-Sulphoisophthalsäure oder deren Mischungen, besonders bevorzugt das Natriumsalz.

Als Dihydroxyverbindungen (a2) setzt man erfindungsgemäß eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C2-C6-Alkan-

45 diolen und C₅-C₁₀-Cycloalkandiolen, ein wie Ethylenglykol, 1,2-, 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol oder 1,6-Hexandiol, insbesondere Ethylenglykol, 1,3-Propandiol und

1,4-Butandiol, Cyclopentandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,2-Cyclohexandimethanol, 1,4-Cyclohexandimethanol, sowie Mischungen daraus, ein.

- 5 Des weiteren verw ndet man erfindungsgemäß 0,01 bis 5, vorzugsweise von 0,05 bis 4 mol-%, bezogen auf die Komponente (al), mindestens eine Verbindung D mit mindestens drei zur Esterbildung befähigten Gruppen.
- 10 Die Verbindungen D enthalten bevorzugt drei bis zehn funktionelle Gruppen, welche zur Ausbildung von Esterbindungen fähig sind. Besonders bevorzugte Verbindungen D haben drei bis sechs funktionelle Gruppen dieser Art im Molekül, insbesondere drei bis sechs Hydroxylgruppen und/oder Carboxylgruppen. Beispielhaft seien genannt:

Weinsäure, Citronensäure, Äpfelsäure; Trimethylolpropan, Trimethylolethan; Pentaerythrit;

20 Polyethertriole;

Glycerin;

35

Trimesinsäure;

Trimellitsäure, -anhydrid;

Pyromellitsäure, -dianhydrid und

25 Hydroxyisophthalsäure.

Beim Einsatz von Verbindungen D, die einen Siedepunkt unterhalb von 200°C aufweisen, kann bei der Herstellung der Polyester P1 ein Anteil vor der Reaktion aus dem Polykondensationsgemisch ab-

- 30 destillieren. Es ist daher bevorzugt, diese Verbindungen in einer frühen Verfahrensstufe wie der Umesterungs- bzw. Veresterungs- stufe zuzusetzen, um diese Komplikation zu vermeiden und um die größtmögliche Regelmäßigkeit ihrer Verteilung innerhalb des Polykondensats zu erzielen.
 - Im Falle höher als 200°C siedender Verbindungen D können diese auch in einer späteren Verfahrensstufe eingesetzt werden.
- Durch Zusatz der Verbindung D kann beispielsweise die Schmelz-40 viskosität in gewünschter Weise verändert, die Schlagzähigkeit erhöht und die Kristallinität der erfindungsgemäßen Polymere bzw. Formmassen herabgesetzt werden.
- Die Herstellung der biologisch abbaubaren Polyester Pl ist grund-45 sätzlich bekannt (Sorensen und Campbell, "Preparative Methods of Polymer Chemistry", Interscience Publishers, Inc., New York, 1961, Seiten 111 bis 127; Encyl. of Polym. Science and Eng.,

Bd. 12, 2. Ed., John Wiley & Sons, 1988, S. 1 bis 75; Kunststoff-Handbuch, Band 3/1, Carl Hanser Verlag, Münch n, 1992, S. 15 bis 23 (Herstellung von Polyestern); WO 92/13019; EP-A 568,593; EP-A 565,235; EP-A 28,687), so daß sich nähere Angaben hierüber 5 erübrigen.

So kann man beispielsweise die Umsetzung von Dimethylestern der Komponente al mit der Komponente a2 ("Umesterung") bei Temperaturen im Bereich von 160 bis 230°C in der Schmelze bei Atmosphärentouck vorteilhaft unter Inertgasatmosphäre durchführen.

Vorteilhaft wird bei der Herstellung des biologisch abbaubaren Polyesters P1 ein molarer Überschuß der Komponente a2, bezogen auf die Komponente a1, verwendet, beispielsweise bis zum 2 1/2fachen, bevorzugt bis zum 1,67fachen.

Üblicherweise erfolgt die Herstellung des biologisch abbaubaren Polyesters Pl unter Zugabe von geeigneten, an sich bekannten Katalysatoren wie Metallverbindungen auf der Basis folgender Ele20 mente wie Ti, Ge, Zn, Fe, Mn, Co, Zr, V, Ir, La, Ce, Li, und Ca, bevorzugt metallorganische Verbindungen auf der Basis dieser Metalle wie Salze organischer Säuren, Alkoxide, Acetylacetonate und ähnliches, insbesondere bevorzugt auf Basis von Zink, Zinn und Titan.

Bei Verwendung von Dicarbonsäuren oder deren Anhydride als Komponente (al) kann deren Veresterung mit Komponente (a2) vor, gleichzeitig oder nach der Umesterung stattfinden. In einer bevorzugten Ausführungsform verwendet man das in der DE-A 23 26 026 beschriebene Verfahren zur Herstellung modifizierter Polyalkylenterephthalate.

Nach der Umsetzung der Komponenten (al) und (a2) wird in der Regel unter vermindertem Druck oder in einem Inertgasstrom, bei-35 spielsweise aus Stickstoff, bei weiterem Erhitzen auf eine Temperatur im Bereich von 180 bis 260°C die Polykondensation bis zum gewünschten Molekulargewicht unter Berücksichtigung des Molverhältnisses der Carboxylendgruppen zu Hydroxylendgruppen, das man größer als 1, vorzugsweise größer als 2, wählt, durchgeführt.

Das gewünschte Endgruppenverhältnis kann man einstellen

- durch einen entsprechenden Überschuß der Komponente al,
- durch eine entsprechend lange Polykondensationszeit unter gleichzeitiger Entfernung des Diols bei einem Überschuß an
- 45 Komponente a2, oder

40

- durch Zugabe einer entsprechenden Menge an polyfunktionellen Carbonsäuren oder deren Derivate, bevorzugt Dicarbonsäureanhydride wi B rnst insäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Pyromellitsäur anhydrid od r Trimellitsäureanhydrid, wenn Polyest r Pl durch Einsatz eines Überschusses an Komponent a2 üb rwiegend Hydroxylendgruppen aufweist.

5

45

Um unerwünschte Abbau- und/oder Nebenreaktionen zu vermeiden, kann man in dieser Verfahrensstufe gewünschtenfalls auch Stabilisatoren zusetzen. Solche Stabilisatoren sind beispielsweise die in der EP-A 13 461, US 4,328,049 oder in B. Fortunato et al.,

- 10 Polymer Vol. 35, Nr. 18, S. 4006 bis 4010, 1994, ButterworthHeinemann Ltd., beschriebenen Phosphor-Verbindungen. Diese können

 zum Teil auch als Deaktivatoren der oben beschriebenen

 Katalysatoren wirken. Beispielhaft seien genannt: Organophosphite, phosphonige Säure und phosphorige Säure. Als Verbindungen,
 - 15 die nur als Stabilisatoren wirken seien beispielhaft genannt: Trialkylphosphite, Triphenylphosphit, Trialkylphosphate, Triphenylphosphat und Tocopherol (Vitamin E; beispielsweise als Uvinul® 2003AO (BASF) erhältlich).
 - 20 Bei der Verwendung der erfindungsgemäßen biologisch abbaubaren Copolymere, beispielsweise im Verpackungsbereich z.B. für Nahrungsmittel, ist es in der Regel wünschenswert, den Gehalt an eingesetztem Katalysator so gering als möglich zu wählen sowie keine toxischen Verbindungen einzusetzen. Im Gegensatz zu anderen
 - 25 Schwermetallen wie Blei, Zinn, Antimon, Cadmium, Chrom etc. sind Titan- und Zinkverbindungen in der Regel nicht toxisch ("Sax Toxic Substance Data Book", Shizuo Fujiyama, Maruzen, K.K., 360 S. (zitiert in EP-A 565,235), siehe auch Römpp Chemie Lexikon Bd. 6, Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 9. Auflage, 1992, S. 4626 bis
 - 30 4633 und 5136 bis 5143). Beispielhaft seien genannt: Dibutoxydiacetoacetoxytitan, Tetrabutylorthotitanat und Zink(II)-acetat.

Das Gewichtsverhältnis von Katalysator zu biologisch abbaubaren Polyester Pl liegt üblicherweise im Bereich von 0,01:100 bis 3:100, vorzugsweise von 0,05:100 bis 2:100, wobei bei hochaktiven Titanverbindungen auch kleinere Mengen eingesetzt werden können wie 0,0001:100.

Der Katalysator kann gleich zu Beginn der Reaktion, unmittelbar 40 kurz vor der Abtrennung des überschüssigen Diols oder gewünschtenfalls auch in mehreren Portionen verteilt während der Herstellung der biologisch abbaubaren Polyester Pl eingesetzt werden. Gewünschtenfalls können auch verschiedene Katalysatoren oder auch Gemische davon eingesetzt werden.

a secretary

Die erfindungsgemäß n biologisch abbaubar n Poly ster P2 sind charakterisiert durch ein Mol kulargewicht (Mn) im Ber ich von 5000 bis 80000, vorzugsweise von 6000 bis 45000, besonders vorzugsw ise von 10000 bis 40000 g/mol, eine Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450, vorzugsweise von 50 bis 400 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polyester P2 bei einer Temperatur von 25°C) und einen Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 235, vorzugsweise von 60 bis 235°C aufweisen, und sowohl Hydroxyl- als auch Carboxylendgruppen besitzen, wobei man das Molverhältnis von Carboxylendgruppen zu Hydroxylendgruppen größer als eins, vorzugsweise größer als zwei, wählt.

Die biologisch abbaubaren Polyester P2 erhält man erfindungs15 gemäß, indem man eine Mischung zur Reaktion bringt, bestehend im
wesentlichen aus

- (bl) einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus
- 20 20 bis 95, bevorzugt von 25 bis 80, besonders bevorzugt von 30 bis 70 mol-% Adipinsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon,
- 5 bis 80, bevorzugt von 20 bis 75, besonders bevorzugt von 30 bis 70 mol-% Terephthalsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon, und
 - 0 bis 5, bevorzugt von 0 bis 3, besonders bevorzugt von 0,1 bis 2 mol-% einer sulfonatgruppenhaltigen Verbindung,
- 30 wobei die Summe der einzelnen Molprozentangaben 100 mol-% beträgt,
 - (b2) Dihydroxyverbindung (a2),
- wobei man das Molverhältnis von (bl) zu (b2) im Bereich von 0,4:1 bis 1,5:1, vorzugsweise von 0,6:1 bis 1,1:1 wählt,
- (b3) von 0,01 bis 100, vorzugsweise von 0,1 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Komponente (b1), einer Bydroxycarbonsäure B1,
 und
- (b4) von 0 bis 5, vorzugsweise von 0 bis 4, besonders bevorzugt von 0,01 bis 3,5 mol-%, bezogen auf Komponente (b1),

 Verbindung D,

wobei die Hydroxycarbonsäure Bl definiert ist durch die Formeln Ia od r Ib

5 HO-{--C(0)--G--O-]_pH [-C(0)--G--O-]_r

10 in der p eine ganze Zahl von 1 bis 1500, vorzugsweise von 1 bis
1000 und r 1, 2, 3 oder 4, vorzugsweise 1 und 2, bedeuten, und G
für einen Rest steht, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend
aus Phenylen, -(CH₂)_n-, wobei n eine ganze Zahl von 1, 2, 3, 4
oder 5, vorzugsweise 1 und 5, bedeutet, -C(R)H- und -C(R)HCH₂, Wo15 bei R für Methyl oder Ethyl steht.

Die Herstellung der biologisch abbaubaren Polyester P2 erfolgt zweckmäßig analog zur Herstellung der Polyester P1, wobei die Zugabe der Hydroxycarbonsäure B1 sowohl zu Anfang der Umsetzung als 20 auch nach der Veresterungs- bzw. Umesterungsstufe erfolgen kann.

In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man als Hydroxycarbonsäure Bl ein: Glycolsäure, D-, L-, D,L-Milchsäure, 6-Hydroxyhexansäure, deren cyclische Derivate wie Glycolid

- 25 (1,4-Dioxan-2,5-dion), D-, L-Dilactid (3,6-dimethyl-1,4-dioxan-2,5-dion), p-Hydroxybenzoesäure sowie deren Oligomere und Polymere wie 3-Polyhydroxybuttersäure, Polyhydroxyvaleriansäure, Polylactid (beispielsweise als EcoPLA® (Fa. Cargill) erhältlich) sowie eine Mischung aus 3-Polyhydroxybuttersäure und Polyhydroxy-
- 30 valeriansäure (letzteres ist unter dem Namen Biopol® von Zeneca erhältlich), besonders bevorzugt für die Herstellung von Polyester P2 die niedermolekularen und cyclischen Derivate davon.

Die erfindungsgemäßen biologisch abbaubaren Polyester Q1 sind 35 charakterisiert durch ein Molekulargewicht (Mn) im Bereich von 5000 bis 100000, vorzugsweise von 8000 bis 80000, durch eine Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450, vorzugsweise von 50 bis 400 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (50/50 Gew.-%) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.% Polyester Q1 bei einer

40 Temperatur von 25°C), und einen Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 235, vorzugsweise von 60 bis 235°C, und besitzen sowohl Hydroxylals auch Carboxylendgruppen, wobei man das Molverhältnis von Carboxylendgruppen zu Hydroxylendgruppen größer als eins, vorzugsweise größer als 2, wählt.

Die Poly ster Q1 erhält man erfindungsgemäß, indem man ine Mischung zur Reaktion bringt, bestehend im w sentlichen aus

(c1) Polyester P1 und/oder einem Polyester PWD,

5

(c2) 0,01 bis 50, vorzugsweise von 0,1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf (c1), Hydroxycarbonsäure B1,

und

10

(c3) 0 bis 5, vorzügsweise von 0 bis 4 mol-%, bezogen auf Komponente (al) aus der Herstellung von Pl und/oder PWD, Verbindung D.

- 15 Der biologisch abbaubare Polyester PWD ist im allgemeinen erhältlich durch Reaktion von im wesentlichen den Komponenten (al) und (a2), wobei man das Molverhältnis von (al) zu (a2) im Bereich von 0,4:1 bis 1,5:1, vorzugsweise von 0,6:1 bis 1,25:1 wählt, mit der Maßgabe, daß die Polyester PWD ein Molekulargewicht (Mn) im
- 20 Bereich von 5000 bis 50000, vorzugsweise von 6000 bis 35000 g/mol, eine Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 350, vorzugsweis von 50 bis 300 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polyester PWD bei einer Temperatur von 25°C) und einen Schmelzpunkt im.
- 25 Bereich von 50 bis 170, vorzugsweise von 60 bis 160°C aufweisen, und sowohl Hydroxyl- als auch Carboxylendgruppen besitzen, wobei man das Molverhältnis von Carboxylendgruppen zu Hydroxylendgruppen größer als eins, vorzugsweise größer als 2, wählt.
- 30 Die Umsetzung der Polyester P1 und/oder PWD mit der Hydroxycarbonsäure B1 gewünschtenfalls in Gegenwart der Verbindung D erfolgt vorzugsweise in der Schmelze bei Temperaturen im Bereich
 von 120 bis 260°C unter Inertgasatmosphäre, gewünschtenfalls auch
 unter vermindertem Druck. Man kann sowohl diskontinuierlich als
 35 auch kontinuierlich, beispielsweise in Rührkesseln oder
 (Reaktions-)Extrudern, arbeiten.

Die Umsetzung kann gewünschtenfalls durch Zugabe an sich bekannter Umesterungskatalysatoren (siehe die weiter oben bei der Her40 stellung der Polyester P1 beschriebenen) beschleunigt werden.

Eine bevorzugte Ausführungsform betrifft Polyester Q1 mit Blockstrukturen gebildet aus den Komponenten P1 und B1: bei Verwendung cyclischer Derivate von B1 (Verbindungen Ib) können bei der Umsetzung mit dem biologisch abbaubaren Polyester P1 durch eine so-

45 setzung mit dem biologisch abbaubaren Polyester Pl durch eine sogenannte "ringöffnende Polymerisation", ausgelöst durch die Endgruppen von Pl, in an sich bekannter Weise Polyester Ql mit Blockstrukturen rhalten werden (zur "ringöffnenden Polymerisation" si h Encycl. of P lym. Science and Eng. Bd. 12, 2.Ed., John Wiley & Sons, 1988, S. 36 bis 41). Di Reaktion kann man g wünschtenfalls unter Zusatz üblicher Katalysatoren wi d n bestits weit r oben beschriebenen Umesterungskatalysator n durchführen, insbesondere bevorzugt ist Zinnoctanoat (siehe auch Encycl. of Polym. Science and Eng. Bd. 12, 2.Ed., John Wiley & Sons, 1988, S. 36 bis 41).

- 10 Bei Verwendung von Komponenten Bl mit höheren Molekulargewichten, beispielsweise mit einem p von größer als 10 (zehn), können durch Umsetzung mit den Polyestern Pl in Rührkesseln oder Extrudern, die gewünschten Blockstrukturen durch die Wahl der Reaktionsbedingungen wie Temperatur, Verweilzeit, Zusatz von Umesterungs-
- 15 katalysatoren wie den oben genannten erhalten werden. So ist aus J. of Appl. Polym. Sci., Vol. 32, S. 6191 bis 6207, John Wiley & Sons, 1986 sowie aus Makromol. Chemie, Vol. 136, S. 311 bis 313, 1970 bekannt, daß bei der Umsetzung von Polyestern in der Schmelze aus einem Blend durch Umesterungsreaktionen zunächst
- 20 Blockcopolymere und dann statistische Copolymere erhalten werden können.

Die erfindungsgemäßen biologisch abbaubaren Polyester Q2 sind charakterisiert durch ein Molekulargewicht (Mn) im Bereich von 25 6000 bis 60000, vorzugsweise von 8000 bis 50000, besonders bevorzugt von 10000 bis 40000 g/mol, durch eine Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 340, vorzugsweise von 50 bis 300 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (50/50 Gew.-%) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polyester Q2 bei einer Temperatur von 25°C), und 30 einen Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 170°C, vorzugsweise von

Die Polyester Q2 erhält man erfindungsgemäß, indem man eine Mischung zur Reaktion bringt, bestehend im wesentlichen aus 35

60 bis 160°C.

- (d1) von 95 bis 99,9, vorzugsweise von 96 bis 99,8, besonders bevorzugt von 97 bis 99,65 Gew.-% Polyester P1 und/oder Polyester PWD gemäß Anspruch 3,
- 40 (d2) von 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,2 bis 4, besonders bevorzugt von 0,35 bis 3 Gew.-% eines Bisoxazolins C1 und
- (d3) von 0 bis 5, vorzugsweise von 0 bis 4 mol-%, bezogen auf Komponente (a1) aus der Herstellung von P1 und/oder PWD, Verbindung D.

Als Bisoxazoline C1 kann man nach bisherigen Beobachtungen alle gebräuchlichen Bisoxazoline einsetzen. Entsprechende Bisoxazolin sind beispielsweise in der DE-A 39 15 874 beschrieben (unter der Bezeichnung Loxamid® im Handel erhältlich). Weitere Bisoxazoline 5 sind in der WO 94/03523 (PCT/EP 93/01986) beschrieben.

Besonders bevorzugte Bisoxazoline C1 sind Bisoxazoline der allgemeinen Formel II

10

15

Die Bisoxazoline C1 der allgemeinen Formel II (Komponente d2) sind im allgemeinen erhältlich durch das Verfahren aus Angew.

20 Chem. Int. Edit., Vol. 11 (1972), S. 287-288. Besonders bevorzugte Bisoxazoline sind solche, in denen R^1 eine Einfachbindung, eine $(CH_2)_q$ -Alkylengruppe, mit q=2,3 oder 4 wie Methylen, Ethan-1,2-diyl, Propan-1,3-diyl, Propan-1,2-diyl, Butan-1,4-diyl oder eine Phenylengruppe bedeutet. Als insbesonders bevorzugte

25 Bisoxazoline seien 2,2'-Bis(2-oxazolin), Bis(2-oxazolinyl)methan,
1,2-Bis(2-oxazolinyl)ethan, 1,3-Bis(2-oxazolinyl)propan,
1,4-Bis(2-oxazolinyl)butan, 1,4-Bis(2-oxazolinyl)benzol,
1,2-Bis(2-oxazolinyl)benzol und 1,3-Bis(2-oxazolinyl)benzol genannt.

30

Die Umsetzung der Polyester Pl und/oder PWD mit dem Bisoxazolin Cl erfolgt vorzugsweise in der Schmelze (siehe auch: J. Appl. Polym. Science, Vol. 33, S. 3069-3079 (1987)), wobei darauf zu achten ist, daß möglichst keine Nebenreaktionen auftreten, die zu 35 einer Vernetzung oder Gelbildung führen können. In einer besonderen Ausführungsform führt man die Reaktion üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von 120 bis 260°C, vorzugsweise von 130 bis 240°C, besonders bevorzugt 140 bis 220°C durch, wobei die Zugabe des Bisoxazolins vorteilhaft in mehreren Portionen oder kontinuterlich erfolgt.

Gewünschtenfalls kann man die Umsetzung der Polyesters P1 und/ oder der PWD mit dem Bisoxazolin C1 auch in Gegenwart von gängigen inerten Lösemitteln wie Toluol, Methylethylketon oder 45 Dimethylformamid ("DMF") oder deren Mischungen durchführen, wobei man die Reaktionstemperatur in der Regel im Bereich von 80 bis 200, vorzugsweise von 90 bis 150°C wählt.

Die Umsetzung mit dem Bisoxazolin Cl kann diskontinuierlich oder 5 kontinuierlich beispielsweise in Rührkesseln, Reaktionsextrudern oder über Mischköpfe durchgeführt werden.

Obwohl das theoretische Optimum für die Reaktion von Pl und/oder PWD mit Bisoxazolinen Cl bei einem Molverhältnis der Oxazolin-

- 10 Funktion zu Pl- (bzw. PWD-)Carboxylendgruppe (besonders bevorzugt sind Polyester Pl und/oder PWD mit überwiegend Carboxyl-Endgruppen) von 1:1 liegt, kann die Umsetzung ohne technische Probleme auch bei Molverhältnissen von 1:3 bis 1,5:1 durchgeführt werden. Bei den erfindungsgemäßen Molverhältnissen von >1:1, vorzugsweise
- 15 >2:1, kann gewünschtenfalls während der Umsetzung oder auch nach der Umsetzung die Zugabe einer Dicarbonsäure, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe aus Adipinsäure, Bernsteinsäure, Terephthalsäure und Isophthalsäure, erfolgen.
- 20 Die erfindungsgemäßen biologisch abbaubaren Polymere Tl sind charakterisiert durch ein Molekulargewicht (Mn) im Bereich von 10000 bis 100000, vorzugsweise von 11000 bis 80000, vorzugsweise von 11000 bis 50000 g/mol, mit einer Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450, vorzugsweise von 50 bis 400 g/ml (gemessen in o-Dich-
- 25 lorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polymer T1 bei einer Temperatur von 25°C) und einem Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 235, vorzugsweise von 60 bis 235°C.
- 30 Die biologisch abbaubaren Polymere T1 erhält man erfindungsgemäß, indem man einen Polyester Q1 gemäß Anspruch 3 mit
- (e1) 0,1 bis 5, vorzugsweise von 0,2 bis 4, besonders bevorzugt von 0,3 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf den Polyester Q1, Bisoxazolin C1 sowie mit
 - (e2) 0 bis 5, vorzugsweise von 0 bis 4 mol-%, bezogen auf Komponente (a1) aus der Herstellung von Pl und/oder PWD sowie Polyester Ql, Verbindung D zur Reaktion bringt.

Auf diese Weise wird üblicherweise eine Kettenverlängerung erreicht, wobei die erhaltenen Polymerketten vorzugsweise eine Blockstruktur aufweisen.

45 Die Umsetzung erfolgt in der Regel analog zur Herstellung der Polyester Q2.

Die erfindungsgemäßen biologisch abbaubaren Polymere T2 sind charakterisi rt durch ein Molekulargewicht (Mn) im Bereich von 10000 bis 100000, vorzugsweise von 11000 bis 80000, besonders bevorzugt von 11000 bis 50000 g/mol, mit iner Viskositätszahl im B reich von 30 bis 450, vorzugsweise von 50 bis 400 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polymer T2 bei einer Temperatur von 25 °C) und einem Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 235, vorzugsweise von 60 bis 235°C.

10 Die biologisch abbaubaren Polymere T2 erhält man erfindungsgemäß durch Umsetzung des Polyesters Q2 mit

- (f1) 0,01 bis 50, vorzugsweise von 0,1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf den Polyester Q2, der Hydroxycarbonsäure B1 sowie mit
 - (f2) 0 bis 5, vorzugsweise von 0 bis 4 mol-%, bezogen auf Komponente (al) aus der Herstellung von Pl und/oder PWD sowie des Polyesters Q2, Verbindung D,
- 20 wobei man zweckmäßig analog zur Umsetzung von Polyester P1 mit Hydroxycarbonsäure B1 zu Polyester Q1 verfährt.

Die erfindungsgemäßen biologisch abbaubaren Polymere T3 sind
25 charakterisiert durch ein Molekulargewicht (Mn) im Bereich von
10000 bis 100000, vorzugsweise von 11000 bis 80000 g/mol, eine
Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450, vorzugsweise von 50
bis 400 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis
50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polymer T3 bei
30 einer Temperatur von 25°C) und einem Schmelzpunkt im Bereich von
50 bis 235, vorzugsweise von 60 bis 235°C.

Die biologisch abbaubaren Polymere T3 erhält man erfindungsgemäß, indem man (g1) Polyester P2, oder (g2) einer Mischung bestehend

35 im wesentlichen aus Polyester P1 und 0,01 bis 50, vorzugsweise von 0,1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf den Polyester P1, Hydroxy-carbonsäure B1, oder (g3) einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus Polyestern P1, die eine unterschiedliche Zusammensetzung voneinander aufweisen, mit

- 0,1 bis 5, vorzugsweise von 0,2 bis 4, besonders bevorzugt von 0,3 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die Menge der eingesetzten Polyester, Bisoxazolin C1 sowie
- 45 mit 0 bis 5, vorzugsweise von 0 bis 4 mol-%, bezogen auf die jeweiligen Molmengen an Komponente (al), die zur Herstellung der eingesetzten Polyester (gl) bis (g3) eingesetzt wurden, Ver-

bindung D, zur Reaktion bringt, wobei man die Umsetzung n zweckmäßig analog zur Herstellung der Polyester Q2 aus den Polyestern P1 und/oder PWD und den Bisoxazolinen C1 vornimmt.

5 In iner bevorzugten Ausführungsform setzt man Polyester P2 ein, deren wiederkehrende Einheiten statistisch im Molekül verteilt sind.

Man kann jedoch auch Polyester P2 einsetzen, deren Polymerketten

10 Blockstrukturen aufweisen. Solche Polyester P2 sind im allgemeinen zugänglich durch entsprechende Wahl, insbesondere des Molekulargewichts, der Hydroxycarbonsäure B1. So erfolgt nach bisherigen Beobachtungen im allgemeinen bei Verwendung einer hochmolekularen Hydroxycarbonsäure B1, insbesondere mit einem p von größer

15 als 10, nur eine unvollständige Umesterung, beispielsweise auch in Gegenwart der oben beschriebenen Deaktivatoren (siehe J.of Appl. Polym. Sc. Vol. 32, S. 6191 bis 6207, John Wiley & Sons, 1986, und Makrom. Chemie, Vol. 136, S. 311 bis 313, 1970). Gewünschtenfalls kann man die Umsetzung auch in Lösung mit den

20 bei der Herstellung der Polymeren T1 aus den Polyestern Q1 und den Bisoxazolin C1 genannten Lösungsmitteln durchführen.

Die biologisch abbaubaren thermoplastischen Formmassen T4 erhält man erfindungsgemäß, indem man in an sich bekannter Weise, bevorzugt unter Zusatz üblicher Additive wie Stabilisatoren, Verarbeitungshilfsmitteln, Füllstoffen etc. (siehe J. of Appl. Polym. Sc., Vol. 32, S. 6191 bis 6207, John Wiley & Sons, 1986; WO 92/0441; EP 515,203; Kunststoff-Handbuch, Bd. 3/1, Carl Hanser Verlag München, 1992, S. 24 bis 28)

30

- (h1) 99,5 bis 0,5 Gew.-% Polyester P1 gemäß Anspruch 1 oder Polyester Q2 gemäß Anspruch 4 oder Polyester PWD gemäß Anspruch 3 mit
- 35 (h2) 0,5 bis 99,5 Gew.-% Hydroxycarbonsäure Bl mischt.

In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man hochmolekulare Hydroxycarbonsäuren Bl wie Polycaprolacton oder Polylactid oder Polyglykolid oder Polyhydroxyalkanoate wie 3-Polyhydroxybutter-

- 40 säure mit einem Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 10000 bis 150000, vorzugsweise von 10000 bis 100000 g/mol, oder eine Mischung aus 3-Polyhydroxybuttersäure und Polyhydroxyvaleriansäure ein.
- 45 Aus WO 92/0441 und EP-A 515,203 ist es bekannt, daß hochmolekulares Polylactid ohne Zusätze von Weichmachern für die meisten Anwendungen zu spröde ist. In einer bevorzugten Ausführungsform

kann man ein Blend ausgehend von 0,5 bis 20, vorzugsweise von 0,5 bis 10 Gew.-% Polyester P1 gemäß Anspruch 1 oder Polyester Q2 gemäß Anspruch 4 od r Polyester PWD gemäß Anspruch 3 und 99,5 bis 80, vorzugsweise von 99,5 bis 90 Gew.-% Polylactid herstellen,

- 5 das eine deutliche Verb sserung der mechanisch n Eigenschaften, beispielsweise eine Erhöhung der Schlagzähigkeit, gegenüber reinem Polylactid aufweist.
- Eine weitere bevorzugte Ausführungsform betrifft ein Blend, er10 hältlich durch Mischen von 99,5 bis 40, vorzugsweise von 99,5 bis
 60 Gew.-% Polyester Pl gemäß Anspruch 1 oder Polyester Q2 gemäß
 Anspruch 4 oder Polyester PWD gemäß Anspruch 3 und von 0,5 bis
 60, vorzugsweise von 0,5 bis 40 Gew.-% einer hochmolekularen
 Hydroxycarbonsäure Bl, besonders bevorzugt Polylactid, Poly-
- 15 glycolid, 3-Polyhydroxybuttersäure und Polycaprolacton. Solche Blends können vollständig biologisch abgebaut werden und weisen nach den bisherigen Beobachtungen sehr gute mechanische Eigenschaften auf.
- 20 Nach bisherigen Beobachtungen erhält man die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen T4 bevorzugt dadurch, daß man kurze Mischzeiten einhält, beispielsweise bei einer Durchführung des Mischens in einem Extruder. Durch Wahl der Mischparameter, insbesondere der Mischzeit und gewünschtenfalls der Verwendung von
- 25 Deaktivatoren, sind auch Formmassen zugänglich, die überwiegend Blendstrukturen aufweisen, d.h., daß der Mischvorgang so gesteuert werden kann, daß zumindest teilweise auch Umesterungs-reaktionen stattfinden können.
- 30 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann man O bis 50, vorzugsweise O bis 30 Mol-% der Adipinsäure, oder ihrer esterbildende Derivate oder deren Mischungen, durch mindestens eine andere aliphatische C_4 - C_{10} oder cycloaliphatische C_5 - C_{10} -Dicarbonsäure oder Dimerfettsäure wie Bernsteinsäure, Glutarsäure,
- 35 Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure oder Sebazinsäure oder ein Esterderivat wie deren $Di-C_1-C_6$ -alkylester oder deren Anhydride wie Bernsteinsäureanhydrid, oder deren Mischungen, ersetzen, bevorzugt Bernsteinsäure, Bernsteinsäureanhydrid, Sebacinsäure, Dimerfettsäure und $Di-C_1-C_6$ -alkylester wie Dimethyl-, Diethyl-, Die
- 40 n-propyl-, Diisobutyl-, Di-n-pentyl-, Dineopentyl-, Di-n-hexylester davon, insbesondere Dimethylbernsteinsäure.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform betrifft den Einsatz als Komponente (al) die in der EP-A 7445 beschriebene Mischung 45 aus Bernsteinsäure, Adipinsäure und Glutarsäure sowie deren

PCT/EP96/00457

 $C_1-C_6-Alkylest$ r, insbesondere der Dimethylester und Diisobutylester.

In iner weit ren bevorzugten Ausführungsform kann man 0 bis 50, 5 vorzugsweise 0 bis 40 Mol-% der Terephthalsäur oder ihrer esterbildende Derivate, oder deren Mischungen durch mindestens eine andere aromatische Dicarbonsäure wie Isophthalsäure, Phthalsäure oder 2,6-Naphthalindicarbonsäure, bevorzugt Isophthalsäure, oder ein Esterderivat wie einen Di-C1-C6-alkylester, insbesondere den 10 Dimethylester, oder deren Mischungen, ersetzen.

Allgemein sei angemerkt, daß man die unterschiedlichen erfindungsgemäßen Polymere wie üblich aufarbeiten kann, indem man die Polymere isoliert, oder, insbesondere, wenn man die Polyester 15 P1, P2, Q1 und Q2 weiter umsetzen möchte, indem man die Polymere nicht isoliert, sondern gleich weiterverarbeitet.

Die erfindungsgemäßen Polymere kann man durch Walzen, Streichen, Spritzen oder Gießen auf Beschichtungsunterlagen aufbringen. Be20 vorzugte Beschichtungsunterlagen sind solche, die kompostierbar sind oder verrotten wie Formkörper aus Papier, Cellulose oder Stärke.

Die erfindungsgemäßen Polymere können außerdem zur Herstellung 25 von Formkörpern verwendet werden, die kompostierbar sind. Als Formkörper seien beispielhaft genannt: Wegwerfgegenstände wie Geschirr, Besteck, Müllsäcke, Folien für die Landwirtschaft zur Ernteverfrühung, Verpackungsfolien und Gefäße für die Anzucht von Pflanzen.

Des weiteren kann man die erfindungsgemäßen Polymere in an sich bekannter Weise zu Fäden verspinnen. Die Fäden kann man gewünschtenfalls nach üblichen Methoden verstrecken, streckzwirnen, streckspulen, streckschären, streckschlichten und strecktex-

- 35 turieren. Die Verstreckung zu sogenanntem Glattgarn kann dabei in ein und demselben Arbeitsgang (fully drawn yarn oder fully oriented yarn), oder in einem getrennten Arbeitsgang erfolgen. Das Streckschären, Streckschlichten und die Strecktexturierung führt man im allgemeinen in einem vom Spinnen getrennten Arbeitsgang
- 40 durch. Die Fäden kann man in an sich bekannter Weise zu Fasern weiterverarbeiten. Aus den Fasern sind dann Flächengebilde durch Weben, Wirken oder Stricken zugänglich.

Die oben beschriebenen Formkörper, Beschichtungsmittel und Fäden 45 etc. können gewünschtenfalls auch Füllstoffe enthalten, die man während des Polymerisationsvorganges in irgendeiner Stufe oder

nachträglich, beispielsweise in eine Schmelze der erfindungsgemäßen Polymere einarbeiten kann.

B zogen auf die erfindungsg mäß n Polymer kann von

- 5 0 bis 80 Gew.-% Füllstoffe zusetzen. Geeignete Füllstoffe sind beispielsweise Ruß, Stärke, Ligninpulver, Cellulosefasern, Naturfasern wie Sisal und Hanf, Eisenoxide, Tonmineralien, Erze, Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Bariumsulfat und Titandioxid. Die Füllstoffe können zum Teil auch Stabilisatoren wie Tocopherol
- 10 (Vitamin E), organische Phosphorverbindungen, Mono-, Di- und Polyphenole, Hydrochinone, Diarylamine, Thioether, UV-Stabilisatoren, Nukleierungsmittel wie Talkum sowie Gleit- und Formtrennmittel auf Basis von Kohlenwasserstoffen, Fettalkoholen, höheren Carbonsäuren, Metallsalzen höherer Carbonsäuren wie Calcium- und
- 15 Zinkstearat, und Montanwachsen enthalten. Solche Stabilisatoren etc. sind in Kunststoff-Handbuch, Bd. 3/1, Carl Hanser Verlag, München, 1992, S. 24 bis 28 ausführlich beschrieben.
- Die erfindungsgemäßen Polymere können außerdem durch den Zusatz 20 von organischen oder anorganischen Farbstoffen beliebig eingefärbt werden. Die Farbstoffe können im weitesten Sinne auch als Füllstoff angesehen werden.
- Ein besonderes Anwendungsgebiet der erfindungsgemäßen Polymere
 25 betrifft die Verwendung als kompostierbare Folie oder einer kompostierbaren Beschichtung als Außenlage von Windeln. Die Außenlage der Windeln verhindert wirksam den Durchtritt von Flüssigkeiten, die im Innern der Windel vom Fluff und Superabsorbern, bevorzugt von bioabbaubaren Superabsorbern, beispielsweise auf
- 30 Basis von vernetzter Polyacrylsäure oder vernetztem Polyacrylamid, absorbiert werden. Als Innenlage der Windel kann man ein Faservlies aus einem Cellulosematerial verwenden. Die Außenlage der beschriebenen Windeln ist biologisch abbaubar und damit kompostierbar. Sie zerfällt beim Kompostieren, so daß die gesamte
- 35 Windel verrottet, während mit einer Außenlage aus beispielsweise Polyethylen versehene Windeln nicht ohne vorherige Zerkleinerung oder aufwendige Abtrennung der Polyethylenfolie kompostiert werden können.
- 40 Eine weitere bevorzugte Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere und Formmassen betrifft die Herstellung von Klebstoffen in an sich bekannter Weise (siehe beispielsweise Encycl. of Polym. Sc. and Eng. Vol.1, "Adhesive Compositions", S. 547 bis 577). Analog zur Lehre der EP-A 21042 kann man die erfindungsgemäßen Polymere
- 45 und Formmassen auch mit geeigneten klebrigmachenden thermoplastischen Harzen, bevorzugt Naturharzen, nach dort beschriebenen Methoden verarbeiten. Analog zur Lehre der DE-A 4,234,305

kann man die erfindungsgemäßen Polymere und Formmassen auch zu lösungsmittelfreien Klebstoffsystemen wie Hot-melt-Folien weiterverarbeiten.

- 5 Ein weiteres bevorzugtes Anwendungsgebiet betrifft die Herstellung vollständig abbaubarer Blends mit Stärkemischungen (bevorzugt mit thermoplastischer Stärke wie in der WO 90/05161 beschrieben) analog zu dem in der DE-A 42 37 535 beschriebenen Verfahren. Die erfindungsgemäßen Polymere und thermoplastischen
- 10 Formmassen lassen sich nach bisherigen Beobachtungen auf Grund ihrer hydrophoben Natur, ihren mechanischen Eigenschaften, ihrer vollständigen Bioabbaubarkeit, ihrer guten Verträglichkeit mit thermoplastischer Stärke und nicht zuletzt wegen ihrer günstigen Rohstoffbasis vorteilhaft als synthetische Blendkomponente ein15 setzen.

Weitere Anwendungsgebiete betreffen beispielsweise die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere in landwirtschaftlichem Mulch, Verpackungsmaterial für Saatgut und Nährstoffe, Substrat in

- 20 Klebefolien, Babyhöschen, Taschen, Bettücher, Flaschen, Kartons, Staubbeutel, Etiketten, Kissenbezüge, Schutzkleidung, Hygieneartikel, Taschentücher, Spielzeug und Wischer.
- Eine weitere Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere und Form25 massen betrifft die Herstellung von Schäumen, wobei man im allgemeinen nach an sich bekannten Methoden vorgeht (siehe
 EP-A 372,846; Handbook of Polymeric foams and Foam Technology,
 Hanser Publisher, München, 1991, S. 375 bis 408). Üblicherweise
 wird dabei das erfindungsgemäße Polymere bzw. Formmasse zunächst
 30 aufgeschmolzen, gewünschtenfalls unter Zugabe von bis zu 5 Gew.-%
 Verbindung D, bevorzugt Pyromellitsäuredianhydrid und Trimellitsäureanhydrid, dann mit einem Treibmittel versetzt und die so
 erhaltene Mischung durch Extrusion vermindertem Druck ausgesetzt,
- 35

wobei die Schäumung entsteht.

- Die Vorteile der erfindungsgemäßen Polymere gegenüber bekannten bioabbaubaren Polymere liegen in einer günstigen Rohstoffbasis mit gut verfügbaren Ausgangsstoffen wie Adipinsäure, Terephthalsäure und gängigen Diolen, in interessanten mechanischen Eigen-
- 40 schaften durch Kombination von "harten" (durch die aromatischen Dicarbonsäuren wie beispielsweise Terephthalsäure) und "weichen" (durch die aliphatischen Dicarbonsäuren, wie beispielsweise Adipinsäure) Segmenten in der Polymerkette und der Variation der Anwendungen durch einfache Modifizierungen, in einem guten Abbau-
- 45 verhalten durch Mikroorganismen, besonders im Kompost und im Boden, und in einer gewissen Resistenz gegenüber Mikroorganismen in wäßrigen Systemen bei Raumtemperatur, was für viele Anwendungsbe-

reiche besonders vorteilhaft ist. Durch den statistischen Einbau der aromatischen Dicarbonsäuren der Komponenten (al) in verschied nen Polymer n wird der biologische Angriff ermöglicht und damit die gewünschte biologische Abbaubarkeit erreicht.

5

Besonders vorteilhaft an den erfindungsgemäßen Polymere ist, daß durch maßgeschneiderte Rezepturen sowohl biologisches Abbauverhalten und mechanische Eigenschaften für den jeweiligen Anwendungszweck optimiert werden können.

10

Des weiteren können je nach Herstellverfahren vorteilhaft Polymere mit überwiegend statistisch verteilten Monomerbausteinen, Polymere mit überwiegend Blockstrukturen sowie Polymere mit überwiegend Blendstruktur oder Blends erhalten werden.

15

Beispiele

Enzym-Test

- 20 Die Polymere wurden in einer Mühle mit flüssigem Stickstoff oder Trockeneis gekühlt und fein gemahlen (je größer die Oberfläche des Mahlguts, desto schneller der enzymatische Abbau). Zur eigentlichen Durchführung des Enzym-Tests wurden 30 mg fein gemahlenes Polymerpulver und 2 ml einer 20 mmol wäßrigen K2HPO4/
- 25 KH₂PO₄-Pufferlösung (pH-Wert: 7,0) in ein Eppendorfreagenzgefäß (2 ml) gegeben und 3 h bei 37°C auf einem Schwenker equilibriert Anschließend wurden 100 units Lipase aus entweder Rhizopus arrhizus, Rhizopus delemar oder Pseudomonas pl. zugesetzt und 16 h bei 37°C unter Rühren (250 rpm) auf dem Schwenker inkubiert. Danach
- 30 wurde die Reaktionsmischung durch eine Millipore —Membran (0,45 μm) filtriert und der DOC (dissolved organic carbon) des Filtrats gemessen. Analog dazu wurden je eine DOC-Messung nur mit Puffer und Enzym (als Enzymkontrolle) und eine nur mit Puffer und Probe (als Blindwert) durchgeführt.

35

- Die ermittelten ADOC-Werte (DOC(Probe + Enzym)-DOC(Enzymkon-trolle)-DOC(Blindwert)) können als Maß für die enzymatische Abbaubarkeit der Proben angesehen werden. Sie sind jeweils im Vergleich zu einer Messung mit Pulver von Polycaprolacton® Tone
- 40 P 787 (Union Carbide) dargestellt. Bei der Bewertung ist darauf zu achten, daß es sich nicht um absolut quantifizierbare Daten handelt. Auf den Zusammenhang zwischen Oberfläche des Mahlguts und Schnelligkeit des enzymatischen Abbaus wurde weiter oben bereits hingewiesen. Des weiteren können auch die Enzymakti-
- 45 vitäten schwanken.

WO 96/25446 PCT/EP96/00457

21

Die Molekulargewichte wurden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) gemessen:

stationare Phase:

5 MIXED B-Polystyrolgelsaulen (7,5x300 mm,

PL-gel 10 μ) der Fa. Polymer Laboratories;

Temperierung: 35°C.

mobile Phase:

Tetrahydrofuran (Fluß: 1,2 ml/min)

10 Eichung:

Molgewicht 500-10000000 g/mol mit PS-Eichkit

der Fa. Polymer Laboratories.

Im Oligomerbereich Ethylbenzol/1,3-Diphenylbutan/1,3,5-Triphenylhexan/1,3,5,7-Tetraphenyloktan/1,3,5,7,9-Pentaphenyldekan

15

5

Detektion: RI (Brechungsindex) Waters 410

UV (bei 254 nm) Spectra Physics 100

Die Bestimmungen der Hydroxyl-Zahl (OH-Zahl) und Säure-Zahl (SZ) 20 erfolgten nach folgenden Methoden:

- (a) Bestimming der scheinbaren Hydroxyl-Zahl

 Zu ca. 1 bis 2 g exakt eingewogener Prüfsubstanz wurden 10 ml

 Toluol und 9,8 ml Acetylierungsreagenz (s.u.) gegeben und 1 h

 bei 95°C unter Rühren erhitzt. Danach wurden 5 ml dest.

 Wagger zugeführt. Nach Abriblen auf Raumtemporatur ungen 50
- 25 bei 95°C unter Rühren erhitzt. Danach wurden 5 ml dest. Wasser zugeführt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 50 ml Tetrahydrofuran (THF) zugesetzt und mit ethanolischer KOH-Maßlösung gegen Wendepunkt potentiographisch titriert.
- 30 Der Versuch wurde ohne Prüfsubstanz wiederholt (Blindprobe).

Die scheinbare OH-Zahl wurde dann aufgrund folgender Formel ermittelt:

- scheinb. OH-Zahl $c \cdot t \cdot 56, 1 \cdot (V2-V1)/m$ (in mg KOH/g) wobei c = Stoffmengenkonzentration der ethanol. KOH-Maßlösung in mol/l,
 - t = Titer der ethanol. KOH-Maßlösung
 - m = Einwaage in mg der Prüfsubstanz
- 40 V1 = Verbrauch der Maßlösung mit Prüfsubstanz in ml
 - V2 = Verbrauch der Maßlösung ohne Prügsubstanz in ml

bedeuten.

Verwendete Reagenzien:

ethanol. KOH-Maßlösung, c = 0,5 mol/l, Titer 0,9933

(Merck, Art.Nr. 1.09114)

Essigsäureanhydrid p.A. (Merck, Art.Nr. 42)

5 Pyridin p.A. (Riedel de Haen, Art.-Nr 33638)

Essigsäure p.A. (Merck, Art.Nr. 1.00063)

Acetylierungsreagenz: 810 ml Pyridin, 100 ml Essigsäureanhydrid und 9 ml

Essigsäure

10 Wasser, deionisiert THF und Toluol

(b) Bestimmung der Säurezahl (SZ)

Ca. 1 bis 1,5 g Prüfsubstanz wurden exakt eingewogen und mit 10 ml Toluol und 10 ml Pyridin versetzt und anschließend auf 95°C erhitzt. Nach dem Lösen wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, 5 ml Wasser und 50 ml THF zugegeben und mit 0,1 N ethanol. KOHMaßlösung titriert.

20 Die Bestimmung wurde ohne Prüfsubstanz wiederholt (Blindprobe)

Die Säure-Zahl wurde dann aufgrund folgender Formel ermittelt:

25

30

 $SZ = c \cdot t \cdot 56, 1 \cdot (V1-V2)/m \text{ (in mg KOH/g)}$

t - Titer der ethanol. KOH-Maßlösung

m = Einwaage in mg der Prüfsubstanz

V1 - Verbrauch der Maßlösung mit Prüfsubstanz in ml

V2 = Verbrauch der Maßlösung ohne Prüfsubstanz in ml

bedeuten.

35 Verwendete Reagenzien:

ethanol. KOH-Maßlösung, c = 0,1 mol/1, Titer = 0,9913

(Merck, Art.Nr. 9115)

Pyridin p.A. (Riedel de Haen, Art.Nr. 33638)

40 Wasser, deionisiert

THF und Toluol

(c) Bestimmung der OH-Zahl

Die OH-Zahl ergibt sich aus der Summe der scheinbaren OH-Zahl

45 und der SZ:

OH-Zahl = scheinb. OH-Zahl + SZ

Verw ndete Abkürzungen:

DOC: dissolved organic carbon

DMT: Dimethylterephthalat

5 PCL: Polycaprolacton Tone P 787 (Union Carbide)

PMDA: Pyromellitsäuredianhydrid

SZ: Säurezahl

TBOT: Tetrabutylorthotitanat

VZ: Viskositätszahl (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von

0,5 Gew.-% Polymer bei einer Temperatur von 25°C

Tm: "Schmelztemperatur" = Temperatur, bei der ein

maximaler endothermer Wärmefluß auftritt (Extremum der

DSC-Kurven)

15 T_g: Glasübergangstemperatur (midpoint der DSC-Kurven)

Die DSC-Messungen wurden mit einem DSC-Gerät 912+Thermal Analyzer 990 der Fa. DuPont durchgeführt. Die Temperatur- und Enthalpiekalibrierung erfolgte in üblicher Weise. Die Probeneinwaage betrug
20 typischerweise 13 mg. Heiz- und Kühlraten betrugen - außer wenn anders vermerkt - 20 K/min. Die Proben wurden unter folgenden Bedingungen vermessen: 1. Aufheizender Lauf an Proben im Anlieferungszustand, 2. Schnelles Abkühlen aus der Schmelze, 3. Aufheizender Lauf an aus der Schmelze abgekühlten Proben (Proben aus

25 2). Die jeweils zweiten DSC-Läufe dienten dazu, nach Einprägen einer einheitlichen thermischen Vorgeschichte, einen Vergleich zwischen den verschiedenen Proben zu ermöglichen.

Beispiel 1 - Herstellung eines Polyesters Pl

30

35

(a) 4672 kg 1,4 Butandiol, 7000 kg Adipinsäure und 50 g Zinn-dioctoat wurden in einer Stickstoffatmosphäre bei einer Temperatur im Bereich von 230 bis 240°C zur Reaktion gebracht. Nach Abdestillieren der Hauptmenge des bei der Umsetzung gebildeten Wassers, wurden 10 g TBOT zur Reaktionsmischung gegeben. Nachdem die Säurezahl unter den Wert 1 gesunken war, wurde unter vermindertem Druck überschüssiges 1,4-Butandiol solange abdestilliert, bis eine 0H-Zahl von 56 erreicht war.

40

45

(b) 1,81 kg des Polyesters aus Bsp. 1a, 1,17 kg DMT, 1,7 kg 1,4-Butandiol und 4,7 g TBOT sowie 6,6 g PMDA wurden in einen Dreihalskolben gegeben und unter Stickstoffatmosphäre mit langsamen Rühren auf 180°C erhitzt. Dabei wurde das während der Umesterungsreaktion gebildete Methanol abdestilliert. Innerhalb von 2 h wurde unter Erhöhung der Rührgeschwindigkeit auf 230°C erhitzt und nach einer weiteren Stunde noch 2 g

50 gew.-%ige wäßrige phosphorige Säure zugeg ben. Innerhalb von 1 h wurde der Druck auf 5 mbar abgesenkt und bei 240°C noch 2,5 h < 2 mbar gehalten, wobei das im Überschuß eingesetzte 1,4-Butandiol abdestillierte.

5

OH-Zahl: 1 mg KOH/g SZ: 8,8 mg KOH/g VZ: 98,2 g/ml

10 Tm: 93°C (DSC, Anlieferungszustand), Tg: -39°C

Beispiel 2 - Herstellung eines Polyesters Q2

Zu 300 g des Copolyesters aus Beispiel la wurden unter Rühren und 15 unter Stickstoffatmosphäre bei 200°C tropfenweise innerhalb von 30 min 26,25 g des Bisoxalins Bis(2-ricinol-2-oxazolin)-tetrame-thylxyloldiurethan (Loxamid® VEP 8523 der Fa. Henkel, ein Bisoxazolin aus Ricinololoxazolin und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, herstellbar gemäß DE-A 39 15 874) zugegeben, wobei die Schmelz-20 viskosität zunahm und sich das Produkt bräunlich färbte.

OH-Zahl: 2 mg KOH/g SZ: 1,9 mg KOH/g

Tm: 97°C, Tq: -34°C (DSC, von 190°C schnell abgekühlt)

25 Enzym-Test mit Rhizopus arrhizus: ΔDOC: 357 mg/l; zum Vergleich mit PCL: ΔDOC: 2588 mg/l.

Beispiel 3 - Herstellung eines weiteren Polyesters Q2

30 Zu 300 g des Copolyesters aus Beispiel la wurden unter Rühren und unter Stickstoffatmosphäre bei 200°C tropfenweise innerhalb von 10 min 6,9 g des Bisoxalins 1,4-Bis(2-oxazolin) butan zugegeben, wobei die Schmelzviskosität zunahm und sich das Produkt bräunlich färbte.

35

OH-Zahl: 3 mg KOH/g SZ: 2 mg KOH/g

 T_m : 99°C, T_g : -31°C (DSC, Anlieferungszustand)

Enzym-Test mit Rhizopus arrhizus: ΔDOC: 421 mg/l; zum Vergleich

40 mit PCL: ADOC: 2588 mg/l.

Pat ntansprüche

- Biologisch abbaubare Polyester Pl, erhältlich durch Reaktion einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus
 - (a1) einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus
- 35 bis 95 mol-% Adipinsäure oder esterbildende
 Derivate davon oder Mischungen davon,

5 bis 65 mol-% Terephthalsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon, und

0 bis 5 mol-% einer sulfonatgruppenhaltigen Verbindung,

wobei die Summe der einzelnen Molprozentangaben 100 mol-% be-20 trägt, und

(a2) einer Dihydroxyverbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C_2 - C_6 -Alkandiolen und C_5 - C_{10} -Cycloalkandiolen,

wobei man das Molverhältnis von (al) zu (a2) im Bereich von 0,4:1 bis 1,5:1 wählt, mit der Maßgabe, daß die Polyester Pl ein Molekulargewicht (Mn) im Bereich von 5000 bis 50000 g/ mol, eine Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 350 g/ml (ge-30 messen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polyester Pl bei einer Temperatur von 25°C) und einen Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 170°C aufweisen, und mit der weiteren Maßgabe, daß man von 0,01 bis 5 mol-%, bezogen auf die Molmenge der eingesetz-35 ten Komponente (al), eine Verbindung D mit mindestens drei zur Esterbildung befähigten Gruppen zur Herstellung der Polyester Pl einsetzt, sowie der weiteren Maßgabe, daß die Polyester P1 sowohl Hydroxyl- als auch Carboxylendgruppen besitzen, wobei man das Molverhältnis von Carboxylendgruppen zu 40 Hydroxylendgruppen größer als eins wählt.

- Biologisch abbaubare Polyester P2, erhältlich durch Reaktion einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus
- (b1) einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus

40

20 bis 95 mol-% Adipinsäure oder sterbildende Derivat davon oder Mischungen davon,

- 5 bis 80 mol-% Terephthalsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon, und
- 0 bis 5 mol-% einer sulfonatgruppenhaltigen Verbindung,

wobei die Summe der einzelnen Molprozentangaben 100 mol-% beträgt,

15 (b2) Dihydroxyverbindung (a2),

wobei man das Molverhältnis von (b1) zu (b2) im Bereich von 0,4:1 bis 1,5:1 wählt,

- von 0,01 bis 100 Gew.-%, bezogen auf Komponente (b1), einer Hydroxycarbonsäure B1, und
 - (b4) von 0 bis 5 mol-%, bezogen auf Komponente (b1), Verbindung D,

wobei die Hydroxycarbonsäure B1 definiert ist durch die Formeln Ia oder Ib

- in deren p eine ganze Zahl von 1 bis 1500 und r eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeuten, und G für einen Rest steht, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phenylen,

 -(CH₂)_n-, wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeutet,

 -C(R) H- und -C(R) HCH₂, wobei R für Methyl oder Ethyl steht,
- wobei die Polyester P2 ein Molekulargewicht (Mn) im Bereich von 5000 bis 80000 g/mol, eine Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polyester P2 bei einer Temperatur von 25°C) und einen Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 235°C aufweisen, und sowohl Hydroxyl- als auch Carboxylendgruppen besitzen, wobei man das

Molverhältnis von Carboxylendgruppen zu Hydroxylendgruppen größer als eins wählt.

- 3. Biologisch abbaubare Polyester Q1, erhältlich durch Reaktion einer Mischung bestehend im wesentlichen aus
 - (c1) Polyester Pl und/oder einem Polyester PWD,
- (c2) 0,01 bis 50 Gew.-%, bezogen auf (c1), Hydroxycarbonsäure B1, und
- (c3) 0 bis 5 mol-%, bezogen auf Komponente (al) aus der Herstellung von P1 und/oder PWD, Verbindung D, wobei der Polyester PWD erhältlich ist durch Reaktion von im wesentlichen den Komponenten 15 (a1) und (a2), wobei man das Molverhältnis von (al) zu (a2) im Bereich von 0,4:1 bis 1,5:1 wählt, mit der Maßgabe, daß die Polyester PWD ein Molekulargewicht (Mn) im Bereich von 5000 20 bis 50000 g/mol, eine Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 350 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.- Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polyester PWD bei einer Temperatur von 25°C) und einen Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 170°C aufweisen, wo-25 bei die Polyester Q1 ein Molekulargewicht (Mn) im Bereich von 5000 bis 100000 g/mol, eine Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (50/50 Gew.-30 Verhältnis) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polyester Q1 bei einer Temperatur von 25°C) und einen Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 235°C aufweisen, und Polyester PWD als auch Polyester Q1 sowohl Hydroxyl- als auch Carboxyl-35 endgruppen besitzen, wobei man das Molverhältnis von Carboxylendgruppen zu Hydroxylendgruppen größer als eins wählt.
- 4. Biologisch abbaubare Polyester Q2 mit einem Molekulargewicht (Mn) im Bereich von 6000 bis 60000 g/mol, einer Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 340 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (50/50 Gew.-%) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polyester Q2 bei einer Temperatur von 25°C) und einem Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 170°C, erhältlich durch Reaktion einer Mischung bestehend im wesentlichen aus

- (d1) von 95 bis 99,9 Gew.-% Poly ster P1 und/oder Polyester PWD gemäß Anspruch 3,
- (d2) von 0,1 bis 5 Gew.-% eines Bisoxazolins C1, wobei die Summe der einzelnen Molprozentangaben
 100 mol-% beträgt,
- von 0 bis 5 mol-%, bezogen auf Komponente (a1) aus der Herstellung von P1 und/oder PWD, Verbindung D.
- 5. Biologisch abbaubare Polymere T1 mit einem Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 10 000 bis 100 000 g/mol, mit einer Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polymer T1 bei einer Temperatur von 25°C) und einem Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 235°C, erhältlich durch Umsetzung des Polyesters Q1 gemäß Anspruch 3 mit (e1) 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Polyester Q1, Bisoxazolin C1 sowie mit (e2) 0 bis 5 mol-%, bezogen auf Komponente (a1) aus der Herstellung von Polyester Q1 über den Polyester P1 und/oder PWD, Verbindung D.
- 6. Biologisch abbaubare Polymere T2 mit einem Molekulargewicht (Mn) im Bereich von 10.000 bis 100.000 g/mol, mit einer Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polymer T2 bei einer Temperatur von 25°C) und einem Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 235°C, erhältlich durch Umsetzung des Polyesters Q2 mit
 - (f1) 0,01 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Polyester Q2, Hydroxycarbonsäure B1 sowie mit
- 0 bis 5 mol-%, bezogen auf Komponente (al) aus der Herstellung von Polyester Q2 über den Polyester P1 und/oder PWD, Verbindung D.
- 7. Biologisch abbaubare Polymere T3 mit einem Molekulargewicht (Mn) im Bereich von 10.000 bis 100.000 g/mol, mit einer Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polymer T3 bei einer Temperatur von 25°C) und einem Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 235°C, erhältlich durch Umsetzung von

WO 96/25	446	PCT/EP96/00457
		29
	(g1)	Polyester P2, oder
5	(g2)	einer Mischung bestehend im wesentlichen aus Polyester Pl und 0,01 bis 50 Gew%, bezogen auf Polyester Pl, Hydroxycarbonsäure Bl, oder
	(g3)	einer Mischung bestehend im wesentlichen aus Polyestern P1, die eine unterschiedliche Zusammer setzung voneinander aufweisen,
10		is 5 Gew%, bezogen auf die Menge der eingesetzter , Bisoxazolin Cl sowie
15	Komponent	5 mol-%, bezogen auf die jeweiligen Molmengen an e (al), die zur Herstellung der eingesetzten Poly-) bis (g3) eingesetzt wurden, Verbindung D.
8. 20	•	h abbaubare thermoplastische Formmassen T4, erhält- h Mischen in an sich bekannter Weise von
20	(h1)	99,5 bis 0,5 Gew% Polyester P1 gemäß Anspruch 1 oder Polyester Q2 gemäß Anspruch 4 oder Poly- ester PWD gemäß Anspruch 3 mit
25	(h2)	0,5 bis 99,5 Gew% Hydroxycarbonsäure B1.
9. 30	P1 gemäß	zur Herstellung der biologisch abbaubaren Polyeste Anspruch 1 in an sich bekannter Weise, dadurch ge- net, daß man eine Mischung, bestehend im wesentli-
	(a1)	einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus
35		35 bis 95 mol-% Adipinsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon, 5 bis 65 mol-% Terephthalsäure oder ester- bildende Derivate davon oder Mischungen davon, und
40	•	<pre>0 bis 5 mol-% einer sulfonatgruppenhaltigen Ver bindung,</pre>

wobei die Summe der einzelnen Molprozentangaben 100 mol-% beträgt, und

45

- (a2) einer Dihydroxyverbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C_2 - C_6 -Alkandiolen und C_5 - C_{10} -Cycloalkandiolen,
- wobei man das Molverhältnis von (al) zu (a2) im Bereich von 0,4:1 bis 1,5:1 wählt, und von 0,01 bis 5 mol-%, bezogen auf die Molmenge der eingesetzten Komponente (al), eine Verbindung D mit mindestens drei zur Esterbildung befähigten Gruppen zur Reaktion bringt.

10. Verfahren zur Herstellung der biologisch abbaubaren Polyester P2 gemäß Anspruch 2 in an sich bekannter Weise, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung, bestehend im wesentlichen aus

15

(b1) einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus

20 bis 95 mol-% Adipinsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon,

20

5 bis 80 mol-% Terephthalsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon, und

0 bis 5 mol-% einer sulfonatgruppenhaltigen Verbindung,

wobei die Summe der einzelnen Molprozentangaben 100 mol-% beträgt,

30

(b2) Dihydroxyverbindung (a2),

wobei man das Molverhältnis von (bl) zu (b2) im Bereich von 0,4:1 bis 1,5:1 wählt,

35

- (b1) von 0,01 bis 100 Gew.-%, bezogen auf Komponente (b1), einer Hydroxycarbonsäure B1, und
- von 0 bis 5 mol-%, bezogen auf Komponente (b1),
 verbindung D,

wobei die Hydroxycarbonsäure Bl definiert ist durch die Formeln Ia oder Ib

in der p eine ganze Zahl von 1 bis 1500 und r eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeuten, und G für einen Rest steht, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phenylen, -(CH₂)_n-, wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeutet, -C(R)H- und -C(R)HCH₂, wobei R für Methyl oder Ethyl steht, zur Reaktion bringt.

- 11. Verfahren zur Herstellung der biologisch abbaubaren Polyester Q1 gemäß Anspruch 3 in an sich bekannter Weise, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung, bestehend im wesentlichen aus
 - (c1) Polyester Pl und/oder einem Polyester PWD,
- (c2) 0,01 bis 50 Gew.-%, bezogen auf (c1), Hydroxy-carbonsäure B1, und
- (c3) 0 bis 5 mol-%, bezogen auf Komponente (a1) aus der Herstellung von Pl und/oder PWD, Verbindung D,

zur Reaktion bringt.

- 30 12. Verfahren zur Herstellung der biologisch abbaubaren Polyester Q2 gemäß Anspruch 4 in an sich bekannter Weise, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung, bestehend im wesentlichen aus
- yon 95 bis 99,9 Gew.-% Polyester Pl und/oder Polyester PWD gemäß Anspruch 3,
 - (d2) von 0,1 bis 5 Gew.-% eines Bisoxazolins C1 und
- 40 (d3) von 0 bis 5 mol-%, bezogen auf Komponente (al) aus der Herstellung von Pl und/oder PWD, Verbindung D

zur Reaktion bringt.

25

- Verfahren zur Herstellung der biologisch abbaubaren Polymeren Tl gemäß Anspruch 5 in an sich bekannter Weise, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyester Ql gemäß Anspruch 3 mit (el) 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Polyester Ql, Bisoxazolin Cl sowie mit (e2) 0 bis 5 mol-%, bezogen auf Komponente (al) aus der Herstellung von Polyester Ql über Polyester Pl und/oder PWD, Verbindung D zur Reaktion bringt.
- 14. Verfahren zur Herstellung der biologisch abbaubaren Polymeren
 10 T2 gemäß Anspruch 6 in an sich bekannter Weise, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyester Q2 mit
 - (f1) 0,01 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Polyester Q2, Hydroxycarbonsäure B1 sowie mit
 - (f2) 0 bis 5 mol-%, bezogen auf Komponente (a1) aus der Herstellung von Polyester Q2 über Polyester P1 und/oder PWD, Verbindung D,
- 20 zur Reaktion bringt.
 - 15. Verfahren zur Herstellung der biologisch abbaubaren Polymeren T3 gemäß Anspruch 7 in an sich bekannter Weise, dadurch gekennzeichnet, daß man
 - (g1) Polyester P2, oder
- (g2) eine Mischung, bestehend im wesentlichen aus Polyester Pl und 0,01 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Polyester Pl, Hydroxycarbonsäure Bl, oder
 - (g3) eine Mischung, bestehend im wesentlichen aus Polyestern P1, die eine unterschiedliche Zusammensetzung voneinander aufweisen,
- mit 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge der eingesetzten Polyester, Bisoxazolin C1
- mit 0 bis 5 mol-%, bezogen auf die jeweiligen Molmengen an Komponente (al), die zur Herstellung der eingesetzten Polyester (gl) bis (g3) eingesetzt wurden, Verbindung D, zur Reaktion bringt.
- 16. Verfahren zur Herstellung der biologisch abbaubaren 45 thermoplastischen Formmassen T4 gemäß Anspruch 8 in an sich bekannter Weise, dadurch gekennzeichnet, daß man 99,5 bis 0,5 Gew.-% Polyester P1 gemäß Anspruch 1 oder Polyester Q2

WO 96/25446 PCT/EP96/00457

33

gemäß Anspruch 4 oder Polyester PWD gemäß Anspruch 3 mit 0,5 bis 99,5 Gew.-% Hydroxycarbonsäure Bl mischt.

- 17. Verwendung der biologisch abbaubaren Polymer gemäß den An5 sprüchen 1 bis 7 oder der thermoplastischen Formmassen gemäß
 Anspruch 8 oder hergestellt gemäß den Ansprüchen 9 bis 16 zur
 Herstellung von kompostierbaren Formkörpern.
- 18. Verwendung der biologisch abbaubaren Polymere gemäß den An
 10 sprüchen 1 bis 7 der der thermoplastischen Formmassen gemäß

 Anspruch 8 oder hergestellt gemäß den Ansprüchen 9 bis 16 zur

 Herstellung von Klebstoffen.
- 15 19. Kompostierbare Formkörper, erhältlich durch die Verwendung gemäß Anspruch 17.
 - Klebstoffe, erhältlich durch die Verwendung gemäß Anspruch 18.

20

25

45

- 21. Verwendung der biologisch abbaubaren Polymere gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 oder der thermoplastischen Formmassen gemäß Ansprüch 8 oder hergestellt gemäß den Ansprüchen 9 bis 16 zur Herstellung von biologisch abbaubaren Blends, enthaltend im wesentlichen die erfindungsgemäßen Polymere und Stärke.
- 22. Biologisch abbaubare Blends, erhältlich durch die Verwendung gemäß Anspruch 21.
- 30 23. Verfahren zur Herstellung biologisch abbaubarer Blends gemäß Anspruch 22 in an sich bekannter Weise, dadurch gekennzeichnet, daß man Stärke mit den erfindungsgemäßen Polymeren mischt.
- 35 24. Verwendung der biologisch abbaubaren Polymere gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 oder der thermoplastischen Formmassen gemäß Ansprüche 8 oder hergestellt gemäß den Ansprüchen 9 bis 16 zur Herstellung von biologisch abbaubaren Schäumen.
- 40 25. Biologisch abbaubare Schäume, erhältlich durch die Verwendung gemäß Anspruch 24.

Biologisch abbaubare Polym r, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung zur Herstellung bioabbaubarer Formkörper

5 Zusammenfassung

Biologisch abbaubare Polyester Pl, erhältlich durch Reaktion einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus

- 10 (al) einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus
 - 35 bis 95 mol-% Adipinsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon,
- 5 bis 65 mol-% Terephthalsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon, und
- 0 bis 5 mol-% einer sulfonatgruppenhaltigen Verbindung, wobei die Summe der einzelnen Molprozentangaben 100 mol-% beträgt, und
 - (a2) einer Dihydroxyverbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C_2 - C_6 -Alkandiolen und C_5 - C_{10} -Cycloalkandiolen,
- 25 wobei man das Molverhältnis von (al) zu (a2) im Bereich von 0,4:1 bis 1,5:1 wählt,

mit der Maßgabe, daß die Polyester Pl ein Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 5000 bis 50000 g/mol, eine Viskositätszahl im Bereich

- 30 von 30 bis 350 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polyester Pl bei einer Temperatur von 25°C) und einen Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 170°C aufweisen, und mit der weiteren Maßgabe, daß man von 0,01 bis 5 mol-%, bezogen auf die Molmenge der einge-
- 35 setzten Komponente (al), eine Verbindung D mit mindestens drei zur Esterbildung befähigten Gruppen zur Herstellung der Polyester Pl einsetzt, sowie der weiteren Maßgabe, daß die Polyester Pl sowohl Hydroxyl- als auch Carboxylendgruppen besitzen, wobei man das Molverhältnis von Carboxylendgruppen zu Hydroxylendgruppen 40 größer als eins wählt,
 - sowie weitere biologisch abbaubare Polymere und thermoplastische Formmassen, Verfahren zu deren Herstellung, deren Verwendung zur Herstellung biologisch abbaubarer Formkörper sowie Klebstoffe,
- 45 biologisch abbaubare Formkörper, Schäume und Blends mit Stärke, erhältlich aus den erfindungsgemäßen Polymeren bzw. Formmassen.

INTELLIBRITIONAL SEARCH REPORT

In vional Application No PCT/EP 96/00457

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
1PC 6 C08G63/20 C08G63/60 C08G63/91 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC **B. FIELDS SEARCHED** Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08G Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Relevant to claim No. Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages EP,A,0 569 143 (SHOWA HIGHPOLYMER CO., 1,9,17, X 19 LTD) 10 November 1993 see claims 1,10-14 4,7,12, DATABASE WPI Α 15,17,19 Week 9410 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 94-079832 XP002004708 & JP,A,06 032 357 (SHOWA HIGH POLYMER CO., LTD), 8 February 1994 see abstract -/--Patent family members are listed in annex. X Further documents are listed in the continuation of box C. X T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention * Special categories of cited documents: 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance 'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "E" earlier document but published on or after the international "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) 'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu-ments, such combination being obvious to a person skilled in the art. "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means in the art. "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of mailing of the international search report Date of the actual completion of the international search 10.06.96 4 June 1996 Authorized officer Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2230 HV Ripwijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016 Decocker, L

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Ir stional Application No PCT/EP 96/00457

ategory '	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
\	DATABASE WPI Week 8142 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 81-76516D XP002004709 & JP,A,56 110 720 (TEIJIN KK), 2 September 1981 see abstract	4,7,12, 15
A	WO,A,91 02015 (THE PENNSYLVANIA RESEARC CORPORATION) 21 February 1991 see claims 1-11	1,9,17,
A	EP,A,0 028 687 (CHEMISCHE WERKE HÜLS AG) 20 May 1981 cited in the application see claims 1-5	1-20

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family member

Ir stional Application No PCT/EP 96/90457

			PCI/EP	96/00457
Patent document cited in search report	Publication date	Patent fami member(s		Publication date
m PCT/ISA/216 (patent family annex) (July	10-11-93	JP-A- JP-A- JP-A- JP-A- JP-A- JP-A- JP-A- EP-A- US-A- JP-A- US-A- JP-A- US-A- JP-A- US-A- JP-A- US-A- US-A- JP-A- US-A- US-A- JP-A- US-A-	7090715 7011515 7011516 7011517 70248516 7048768 7048768 70569145 70569145 70569147 70569149 70569150 70569151 70569152 70569153	04-04-95 13-01-95 13-01-95 13-01-95 06-09-94 06-09-94 21-02-95 10-11-93 10-11-93 10-11-93 10-11-93 10-11-93 10-11-93 10-11-93 10-11-93 10-11-93 10-11-93 10-11-93 10-11-93 10-11-93 10-11-93 10-11-93 10-11-94 21-02-95 24-05-94 21-02-95 24-05-94 06-09-94 21-06-94 08-11-94 06-09-94 21-06-94 06-09-94 21-06-94 01-11-94 21-06-94

INTERNATIONAL SEARCH REPORT | Ir ational Application No

Infermation on patent family members

PCT/EP 96/00457

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-569143		JP-A- US-A-	6170941 5324794	21-06-94 28-06-94
WO-A-9102015	21-02-91	AU-B- EP-A-	6338590 0496737	11-03-91 05-08-92
EP-A-28687	20-05-81	DE-A- US-A-	2945729 4328059	21-05-81 04-05-82

Form PCT/ISA/219 (petent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHECCHENBERICHT

Int vionales Aktenzeichen
PUT/EP 96/00457

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C08G63/20 C08G63/60 C08G63/91 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C08G Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffendichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr. 1,9,17, EP.A.O 569 143 (SHOWA HIGHPOLYMER CO., X LTD) 10.November 1993 siehe Ansprüche 1,10-14 4,7,12, 15,17,19 DATABASE WPI A Week 9410 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 94-079832 XP002004708 & JP,A,06 032 357 (SHOWA HIGH POLYMER CO., LTD) , 8. Februar 1994 siehe Zusammenfassung -/--Weitere Veröffentlichungen und der Fortsetzung von Feld C zu Siehe Anhang Patentfamilie X T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Priontätidatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung micht kollidiert, sondern nur zum Verstandnis des der * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist. Aumenung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X. Veröffendichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindus kann allem aufgrund dieser Veröffendichung nicht als neu oder auf erfinderischer Täugkeit berühend betrachtet werden 'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategone in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist soll oder die aus einem ausgeführt)

*O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

*P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

*E Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

*Absendedatum des internationalen Recherches 1 0, 06, 96 4.Juni 1996 Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bediensteter Europaisches Patentami, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Ripwyk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016 Decocker, L

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In stionales Aktenzeichen
PCT/EP 96/00457

Kategorie'	Img) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
	presenting of reconstituting over the sense must rugare us at not some available true	over ramps well 141.
A	DATABASE WPI Week 8142 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 81-76516D XP002004709 & JP,A,56 110 720 (TEIJIN KK), 2.September 1981 siehe Zusammenfassung	4,7,12, 15
4	WO,A,91 02015 (THE PENNSYLVANIA RESEARC CORPORATION) 21.Februar 1991 siehe Ansprüche 1-11	1,9,17, 19
A	EP,A,0 028 687 (CHEMISCHE WERKE HÜLS AG) 20.Mai 1981 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-5	1-20
	· .	

1

Formblett PCT/ISA/218 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlic. ...igen, die zur selben Patentfamilie gehören

In: Itionales Aktenzeichen
PCT/EP 96/00457

				96/0045/
Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(e Patentfa		Datum der Veröffentlichung
EP-A-569143	10-11-93	JP-A- JP-A- JP-A- JP-A- JP-A- JP-A- JP-A- JP-A- EP-A- EP-A- EP-A- EP-A- EP-A- EP-A- EP-A- JP-A- US-A- JP-A- US-A- JP-A- US-A- JP-A- US-A- JP-A- US-A- JP-A-	7090715 7011515 7011516 7011517 6248516 6248510 7048768 0569144 0569145 0569147 0569148 0569149 0581410 0569150 0569151 0569152 0569153 0569154 6246767 5391644 6248061 5324556 7047599 5310872 5349028 7047598 5314969 6246810 6172578 5321052 5362765 6248509 5348700 6248104 5314927 6248106 6171050 5360663 6172621	04-04-95 13-01-95 13-01-95 06-09-94 06-09-94 21-02-95 10-11-93 10-11-93 10-11-93 10-11-93 10-11-93 10-11-93 10-11-93 10-11-93 10-11-93 10-11-93 10-11-93 10-11-93 10-11-93 10-11-93 10-11-93 10-11-93 10-11-93 10-11-93 10-11-94 21-02-95 10-05-94 21-02-95 24-05-94 06-09-94 21-06-94 06-09-94 21-06-94 06-09-94 21-06-94 01-11-94 21-06-94

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlitt. ... agen, die zur seiben Patentfamilie gehören

ir stionales Aktenzeichen
PCT/EP 96/00457

Im Recherchenbericht ngeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung			Datum der Veröffentlichung
EP-A-569143		JP-A- US-A-	6170941 5324794	21-06-94 28-06-94
WO-A-9102015	21-02-91	AU-B- EP-A-	6338590 0496737	11-03-91 05-08-92
EP-A-28687	20-05-81	DE-A- US-A-	2945729 4328059	21-05-81 04-05-82

Formblett PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)